

## Die Entwicklung der Rotfärberei.

Von F. MAYER, Frankfurt a. Main.

(Eingeg. am 19.5. 1923.)

Türkischrot ist ein Begriff, unter welchem man die Erzielung eines echten feurigen, satten und meist blaustrichig roten Farbtönes auf Baumwolle versteht. Der älteste Farbstoff, mit welchem sich derartige Färbungen herstellen lassen, ist das Alizarin, ursprünglich aus der Krappwurzel, später, wie bekannt, künstlich gewonnen und in technischem Maßstabe bis auf die heutige Zeit dargestellt. Seine Verwendung im Altertum scheint nach Plinius und Dioscorides erwiesen. Von Indien, Persien und Ägypten ist die Kunst der Türkischrotfärberei über Armenien und Syrien im Laufe der Jahrhunderte nach der Türkei und Griechenland gekommen. Griechische Färber haben das Geheimnis der Herstellung solcher Färbungen zwischen 1750 und 1760 nach Rouen verpflanzt. Die auf Veranlassung der französischen Regierung von Le Pileur d'Apigny verfaßte Schrift gibt zum ersten Male eine Anweisung zur Türkischrotfärberei der Öffentlichkeit preis. Von hier aus breitete sich die Kunst weiter über Europa aus. Das Verdienst, das Verfahren von der Garnfärberei auf die Stückfärberei in Europa übertragen zu haben, gebührt Daniel Koechlin (1810) in Müllhausen im Elsaß.

Die Anwendung selbst sieht eine langwierige Behandlung der Faser mit Ölbeizen vor, die an sich unlöslich, nur langsam in die Faser eindringen. Dieser Behandlung folgt eine solche mit Tonerde, dann das Ausfärbeln mit Alizarin und eine Nachbehandlung mit Seife und Soda unter Druck. Ursprünglich waren es vier Wochen, die dieses langwierige Verfahren der Ölbeize der Stoffe, wozu Olivenöl Verwendung fand, erforderte (Altrotverfahren), neuerdings sind es verseifte Ricinusöle (Neurotverfahren), die den Vorgang auf die Zeit von drei Tagen abkürzen lassen, allerdings nicht ohne erhebliche Herabminderung der Echtheit und Schönheit der Färbungen.

Bestimmend für diese Änderung in der Anwendung des Verfahrens war der Preis. Denn der Entwicklungsgang der Farbstoffindustrie, welcher die nach Erfahrungstatsachen betriebene Färberei bald ins Schleppen nahm, ging und geht nach zwei Richtungen: Nach der Herstellung von Farbstoffen, welche färberische Lücken ausfüllen oder an Echtheit andere viel gebrauchte Farbstoffe überragen, und nach der Vereinfachung und Verbilligung wie Verbesserung der Färbemethoden durch Beistellung neuer Farbstoffklassen, deren Färbung einfacher zu erzielen ist, wie endlich Änderung der Färbemethoden selbst. Es ist daher verständlich, daß mit dem Fortschritt in der Erfindung neuer Farbstoffklassen bei jedem neuen Farbstoff die Frage aufgeworfen wurde, ob er, falls rot und auf Baumwolle bestigbar, als Ersatz für das immerhin teure Alizarin dienen könnte oder es gar in Eigenschaften wie Anwendung übertraf.

Bei den basischen mit Hilfe von Tanninbeize auf der Faser zu befestigenden Farbstoffen waren es Mischungen von Safranin und Auramin, die in Betracht kamen, bei den „sauren“ dagegen Biebricher Scharlach und Brillanterocean, die schon einige Verwandtschaft, wenn auch schwache, zur Baumwollfaser zeigten. Beide Klassen konnten aber den Echtheitsansprüchen nicht genügen.

Endlich schien mit der Darstellung der substantiven Baumwolzfarbstoffe dem Alizarin ein Wettbewerber zu erwachsen. Übersah man auch anfänglich die ebenfalls geringen Echtheiteigenschaften der Benzopurpurine und Brillantkongos, der Diaminscharlache und anderer in diese Reihe gehöriger Farbstoffe, so war doch etwa der Farbton des Alizarins erreicht. Weiterer Fortschritt in der Synthese brachte die Diaminechtscharlache und Dianilechtscharlache. Endlich lehrte Green mit der Erfindung des Primulins, seiner Diazotierbarkeit und Kupplung auf der Faser mit Phenolen und Aminen die Darstellung des Primulinrots. Bei den substantiven Farbstoffen waren es die Rosanthrene (aus der J-Säure), die Diazanilfarbstoffe, Diazolichtfarbstoffe und Diaminazofarbstoffe, welche durch die Diazotierbarkeit und Kupplung auf der Faser eine erhöhte Echtheit gewährleisteten. Aber trotz alledem war die Echtheit des Alizarins, der schöne Blaustrich des Farbtönes hiermit nicht zu erzielen. Niemals ließen sich diese großen Farbstoffmoleküle durch eine der beschriebenen Nachbehandlungen so auf der Faser befestigen, daß eine ähnliche starke Haftung wie die des Alizarins auf der Ölbeize zu stande kam.

Vergleichende Echtheitsproben, wie sie in der lehrreichen Broschüre von F. Felsen „Türkischrot und seine Konkurrenten“ beige-

heftet sind, zeigen, daß bei den genannten Farbstoffklassen nicht jene Echtheit erzielt wird wie bei Alizarin. Der Gedanke lag nahe, zu versuchen, in der Azofarbstoffklasse Besseres zu schaffen, durch Erzielung eines auf der Faser selbst entstehenden Rots, und es erscheint nicht zu vermessen, zu behaupten, daß hier vielleicht das Vorbild des Anilinschwarz unbewußt als Führer gedient hat. Der erste Versuch dieser Art ist niedergelegt in dem englischen Patent Nr. 440 von Read Holliday in Huddersfield, welches „Improvements in obtaining various colours on cotton and other textile fibre“ betrifft. Es wird hier schon ausgesprochen, daß man die Faser mit einer alkalischen Lösung von Phenolen und Diazokomponenten tränken soll und so die Erzeugung eines Azofarbstoffes auf der Faser, zudem ohne die echtheitsschwächende Anwesenheit von Sulfogruppen erzielt. So gut der Gedanke an und für sich war, eine sofortige Anwendung hat er nicht gefunden, schon weil bei der Erzeugung eines solchen Farbstoffes auf der Faser noch nicht die beste Art des Bildungsvorganges vorgeschrieben wurde, was bei dem damaligen Stand der Kenntnisse nicht wundernimmt. Deutlicher sind in dem D. R. P. 149 950 von R. Gräbner in Cannstatt solche Bedingungen vorgezeichnet, wo der Aufdruck eines Gemenges von primären Aminen, Phenolen und Ammoniumnitrit oder Natriumnitrit mit einem Verdickungsmittel empfohlen und der Farbstoff durch Trocknen und Dämpfen entwickelt wird.

1886 haben dann B. Fischer und Michaelis ein ähnliches Verfahren vorgeschlagen, wobei eine Diazoaminoverbindung und ein Phenol verwandt wird, endlich finden sich 1887 Vorschriften der Farbenfabrik vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld, welche eine Diazolösung verdicken, aufdrucken, kalt verhängen und das so vorbereitete Gewebe durch eine alkalische Lösung von Phenol ziehen.

Das Verdienst, aus diesen Gedanken das Richtige entnommen zu haben, gebührt den Farbwerken vorm. Meister Lucius und Brüning in Höchst a. Main, insbesondere dem um die Färberei hochverdienten Dr. E. Ullrich und den Herren Galland und v. Gallois dort. Die richtige Arbeitsweise ist, die Baumwolle zuerst mit einer alkalischen Lösung von  $\beta$ -Naphthol zu tränken und nach vorsichtiger Trocknung bei 50—60° durch eine Lösung von diazotiertem p-Nitranilin zu ziehen. Die so erhaltene Färbung, das Paraintranilinrot, kurz Pararot, ist im Ton dem Alizarin sehr ähnlich, wenn auch ein wenig gelbstichiger, aber wasch- und chlorecht, wie auch verhältnismäßig lichtecht. Das erste Rundschreiben der Farbwerke aus dem Jahre 1889 bringt die Vorschriften zur Herstellung der Naphthollösungen, das zweite vom Jahre 1890 eine Arbeitsweise für den Färber für Stück und Garn. Durch Kombination anderer Diazoverbindungen mit  $\beta$ -Naphthol lassen sich abweichende Färbungen erzielen, so

mit p-Nitro-o-toluidin ein Orange,  
mit  $\beta$ -Naphthylamin ein blaustrichiges Rot,  
mit Aminoazotoluol ein helles Bordeaux,  
mit  $\alpha$ -Naphthylamin ein Bordeaux.

Das Verfahren, das berechtigtes Aufsehen erregte, konnte sich rasch in der Stückfärberei, wie -druckerei Eingang verschaffen, dagegen machte die Anwendung in der Garnfärberei Schwierigkeiten, weil bei der großen Empfindlichkeit des  $\beta$ -Naphthols beim Trocknen die Herstellung gleichmäßiger Färbungen schwierig war. Auch das Gebiet der Apparafärberei blieb verschlossen. Ferner war der Färber gezwungen, den für den „Laien“ nicht einfachen Vorgang des Diazotierens vorzunehmen, wozu auch noch Eis erforderlich ist. Alles in allem ist die Herstellung einer gleichmäßig naphtholisierten Baumwolle nicht einfach, die getrocknete Baumwolle muß sofort der Kupplung unterzogen werden, und jedes Berühren mit nassen Händen oder lösenden Mitteln ruft Flecke beim Vorgang der Kupplung hervor. Endlich zeigten die so erhaltenen Färbungen, wenn sie auch nach Vorschrift richtig ausfielen, eine starke Neigung zum Absublimieren und einen gelbstichigen Ton, der den Blaustrich des Alizarins vermissen ließ.

Eine lange Reihe von Verbesserungen suchte im Laufe der Jahre diesen Übelständen abzuholen. Ein Zusatz von Gummi sollte dem Naphthol mehr Halt auf der Faser bieten, die Beschaffenheit des angewandten Nitranilins, das ursprünglich als ein schmutzig-lederbraunes Präparat in den Handel kam und oft nur ein trübes Ziegelrot erzeugte, wurde insoweit verbessert, daß es fast chemisch rein als gelbes Pulver geliefert werden konnte. Seine Herstellung erfolgt durch Nitrieren von Acetanilid und Abspalten der Essigsäure, die als essigsäures

Natrium wieder Verwendung findet. Auch aus p-Chlornitrobenzol läßt sich durch Behandeln mit Ammoniak unter allerdings hohem Druck ein sehr reines Präparat erzielen. Die Gelbstichigkeit ließ sich verbessern durch Zusatz der sogenannten F-Säure, der 2-Oxy-naphthalin-7-Sulphosäure, zum  $\beta$ -Naphthol, das in dieser Mischung als Naphthol R. in den Handel kam, während Cassella die F-Säure als Nuanciersalz vertrieb.

Endlich fanden die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., daß ein Zusatz alkalischer Antimoniolösungen die naphtholisierte Ware vor dem sogenannten Nachdunkeln schützt, so daß man Baumwolle auf Vorrat naphtholieren konnte. Dieses als Naphthol L. C. in den Handel gebrachte Präparat lieferte aber wieder gelbstichigere Färbungen und war natürlich teurer. Die Egalität wie Reibechtheit der Färbungen ließ sich durch Zusätze, wie Gummi, Dextrin, am besten durch Leim und Stärkekleister etwas bessern.

Eine genaue Untersuchung des Bildungsvorganges brachte nun die Anschauung, daß das Naphthol langsam kupplt, so daß z. B. die ersten Teile, welche gefärbt länger lagerten, satter und blauer erschienen als die, welche bei Beendigung eines Arbeitsganges sofort zum Spülen kamen. Es sind nun drei Vorgänge, welche beim Einbringen der mit Naphthol getränkten Baumwolle in die Diazolösung miteinander in Wettbewerb treten:

1. Das Naphtholnatrium löst sich von der Baumwollfaser ab und diffundiert in die Flotte.

2. Die Säure der Diazolösung entzieht dem Naphtholnatrium das Alkali, welches für die Kupplung notwendig ist.

3. Die Kupplung findet statt.

An und für sich könnte man eine Beschleunigung der Kupplung und Zurückdrängen der störenden Vorgänge 1 und 2 durch Verwendung stark konzentrierter Diazolösungen erzielen, was die Rücksicht auf den Preis verbietet. So muß man sich damit begnügen, die schädliche Wirkung der Säure auf die naphtholisierte Ware dadurch zurückzudrängen, daß man durch Verdickungsmittel, wie Dextrin, dem raschen Eindringen der Säure vor der Diazolösung entgegengewirkt.

Die überraschende Entdeckung, daß Diazoverbindungen durch Alkali in die beständigen Nitrosamine oder nach neuerer Auffassung vielleicht nur in Isodiazotate übergehen und durch Säurezusatz wieder als Diazotate kupplungsfähig werden, fand durch die Entdeckerin, die B. A. S. F., Verwendung in dem Nitrosamin, das auf dem Markt erschien, um die Möglichkeit des Naphtholierens und Tränkens mit der Diazoverbindung in einem Vorgange zu bieten, eine Methode, welche sich in dieser Form als mangelhaft herausstellte. Auf der anderen Seite konnte aber der Färber nun die fertige Diazoverbindung erhalten, was bei dem Eismangel heißer Länder wertvoll war. Auch diese Erfindung hat ihre Reise durch die Fabriken angetreten. In Höchst erlebte sie eine hübsche Auferstehung in v. Gallois Azophorrot P. N., alaunartigen Doppelsalzen aus Aluminiumsulfat und Sulfaten der Diazoverbindungen, die im Vakuum eingedampft sich als nicht explosiv erwiesen. Ein Zusatz von Borax beförderte die Löslichkeit. Das Diazorot der Chemischen Fabriken Thann und Mühlhausen bewirkte das gleiche durch Bildung der naphthalinsulfosauren Diazoverbindungen, die allerdings schwer löslich waren. Endlich wurde im Nitrazol C von Cassella ein Produkt in Verkehr gebracht, das durch Diazotieren von p-Nitranilin in konzentrierter Schwefelsäure mit Stickoxyd entsteht, und bei welchem die überschüssige Schwefelsäure durch Zusatz von Natriumsulfat in saures Natriumsulfat verwandelt wird mit wohl noch nachfolgendem Eindampfen. Damit sind die Verbesserungen, welche das Verfahren bis auf den heutigen Tag erfahren, aufgezählt. Ein starker Nebenbuhler war dem Alizarin erwachsen, wenn er auch nicht in allen Stücken ihm ebenbürtig war.

Basische und saure Farbstoffe konnten ja dem Alizarin nicht die Wage halten, substantive nur insoweit, als die bequeme Färbemöglichkeit die mangelnde Echtheit ausgleich. Und wenn auch in den neuzeitlichen alizarinroten Küpenfarbstoffen, dem Thioindigoscharlach 2 G., dem Cibascharlach G, dem Helindonscharlach S Teig und dem Helindonscharlach R Teig, echte und alizarinähnliche Farbstoffe erwuchsen, so stand der hohe Preis trotz guter Echtheitseigenschaften ihrer Verbreitung entgegen.

Ein Vergleich der Preisstellung für die Farbstoffkosten (Baumwolle 100 Pfund engl.) lehrt den Preisunterschied zwischen Alizarin und p-Nitranilinrot (zu Friedenspreisen, der obengenannten Broschüre entnommen).

Alizarin: Altrot Neurot vereinfachtes Verfahren Paranitranilinrot  
M 16,50 10,05 9,3 5,5

wobei noch die Färbekosten für Alizarin erheblich höher sind als für Pararot. Ein Vergleich der Farbstoffpreise für die verschiedenen für

Rot in Betracht kommenden Farbstoffe lehrt auch die Überlegenheit des Pararots:

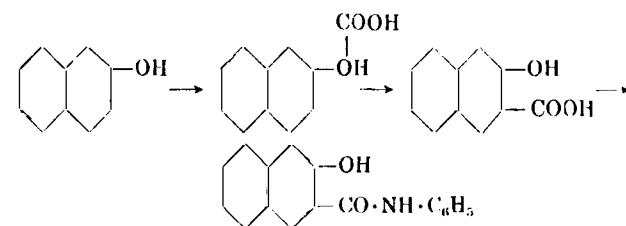
Farbstofffriedenspreise für 100 Kilo Garn:

Mischung aus:

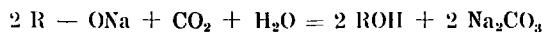
1,5% Safranin und 0,25% Auramin . . . . .	M 19,68	+	42,15
7% Brillanterocean 3B . . . . .	M 16,50		
3% Benzopurpurin 4B . . . . .	M 6,18		
3% Diaminscharlach B . . . . .	M 17,43		
3% Dianilechtscharlach RS . . . . .	M 14,06		
5% Primulin . . . . .	M 14,58		
3% Diazobrillantscharlach PR . . . . .	M 17,26		
3% Diazolichtscharlach 7BL . . . . .	M 20,51		
10% Thioindigoscharlach 2 G Teig . . . . .	M 70,45		
8% Cibascharlach G Teig . . . . .	M 60,22		
18% Helindonscharlach S Teig . . . . .	M 69,85		
22% Helindonechtscharlach R Teig . . . . .	M 86,16		
Paranitranilinrot . . . . .	M 14,47		

Ein weiterer Fortschritt schien nicht mehr möglich. Sagt doch noch Felsen in der Broschüre aus dem Jahre 1911: „Zieht man ohne Voreingenommenheit alle Faktoren in Rechnung, so ergibt sich als Resultat, daß auch im letzten Jahrzehnt keine neuen Farbstoffe auf dem Markte erschienen, die ernstlich mit dem Alizarinrot konkurrieren können, und daß vorläufig sicherlich alles beim alten bleibt. Diese Ansicht auszusprechen, bedarf keiner Prophetengabe, eine Umwälzung der Türkischrotfärberie ist also nicht zu erwarten.“ Erbahn, dessen Werk über das Paranitranilinrot manches Wertvolle für diese Arbeit entnommen ist, hat sich etwas vorsichtiger ausgedrückt. Er sagt: „Damit soll aber nicht gesagt sein, daß es der Technik nicht vielleicht doch noch gelingt, ein analog wirkendes Produkt unter günstigeren Verhältnissen zu erzeugen.“

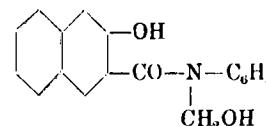
Tatsächlich ist es nun der Chemischen Fabrik Griesheim Elektron in Frankfurt a. M. gelungen, auf diesem Gebiete einen bedeutsamen Fortschritt zu erzielen. Durch den seit dem Jahre 1913 vorgeschlagenen Ersatz des  $\beta$ -Naphthols durch das Anilid der 2-Oxy-naphthalin-3-carbonsäure und einiger anderer Abkömmlinge der genannten Säure vollzieht sich allmählich eine Umwälzung in der Rotfärberie. Der Vorteil der Verwendung dieser an sich teureren Produkte, welche durch die D. R. P. 256 999, 261 594, 264 527, 279 314 und 293 897 wie 268 542 und 287 242 (Anwendungsformen) geschützt sind, besteht darin, daß diese einmal eine deutliche Verwandtschaft zur Baumwollfaser besitzen, so daß die Trocknung des Garns wegfällt (die Hauptschwierigkeit bei der Verwendung des Paranitranilinrot auf Garn). Das Anilid selbst entsteht durch Salicylsäuresynthese aus dem  $\beta$ -Naphthol in folgender Weise:



Es zeigt sich nun ferner, daß auch der Angriff der Kohlensäure der Luft, welcher bei der naphtholisierten Ware in folgender Weise verläuft:



durch die stärker saure Natur der Hydroxylgruppe zurückgedrängt worden ist. Diese kann durch Zusatz von Formaldehyd noch weiter verbessert werden, wobei anzunehmen ist, daß offenbar eine labile Additionsverbindung folgender Form entsteht:



Es hat sich ferner ergeben, daß das Anilid eine größere Kupplungsfähigkeit besitzt, wie  $\beta$ -Naphthol selbst, so daß der Wettbewerb zwischen dem Auswaschen der Phenolkomponente und der Einwirkung der Säure des Diazobades gegenüber der Kupplung zugunsten der letzteren verschoben ist. Infolgedessen sind die Möglichkeiten gegeben, um hier die Apparafärberie für Kettbaum, Cops und Kreuzspulen zu betreiben und auch lose Baumwolle, Kardenband und andere Vorgespinste zu färben, wodurch das Verwendungsgebiet erheblich erweitert ist.

Die neue Kupplungskomponente mit ihren wertvollen Eigenschaften gestaltet die Erzielung einer ganzen Farbenreihe von Orange-gelb-

stichig bis zu einem tiefen blauästigigen Bordeaux und sogar Blau, deren Schönheit die von der Fabrik hergestellten Musterkarten zeigen. Dies ist dadurch erreicht worden, daß zum Ersatz des p-Nitranilins eine ganze Reihe Basen (etwa 20) geliefert werden, welche sich mit dem Naphthol A S (dies ist der Name für das Oxy-Naphtholsäureanilid) kuppeln lassen. Endlich kann durch Ersatz des Naphthol A S durch ähnliche von der Oxy-Naphthoësäure ableitbare Abkömmlinge, Naphthol B S, B O und neuerdings Naphthol R L die Mannigfaltigkeit vergrößert werden. Die wertvollsten Töne sind:

Alizarinrot gelbstichig - Echtrotbase 3 G L und G L gekuppelt mit Naphthol A S,

Alizarinrot blauästichig - Echtscharlach R gekuppelt mit Naphthol A S + B S,

blauästichiges Bordeaux - Echtrot B gekuppelt mit Naphthol A S,

blauästichiges Bordeaux - Echtrot B gekuppelt mit Naphthol B O.

Die Färbungen zeigen eine ausgezeichnete Waschechtheit, Chlor-echtheit und eine an das Alizarin heranreichende Größe, je nach Wahl der Komponenten verstärkbare Lichtechtheit, welche in der blauästigigen Kombination: Echtrotbase R L gekuppelt mit Naphthol R L ihren Gipfel erreicht. Ebenso ist die Bügelechtheit des alten Pararots beseitigt, auch sind die Färbungen zum Teil nicht mehr kupferempfindlich, was für die Wäsche im Kupferkessel von Bedeutung ist. Nur in der Büchechtheit, welche bei den Buntwebeartikeln eine große Rolle spielt, besitzt das Alizarinrot erhebliche Vorteile. Die Atzbarkeit der Färbungen liegt nicht so einfach, wie bei dem Pararot, weil die mit den neuen Komponenten erzeugten Farbstoffe verschieden leicht reduzierbar sind.

Unterschiedlich kann über die vier Naphtholkomponenten noch gesagt werden, daß mit

Naphthol A S die lichtesten Färbungen mit Echtrot G L (rot) und

Echtrot 3 G L (gelbstichiges Rot) erzielt werden,

mit Naphthol B S blauästichige Töne,

mit Naphthol B O Bordeauxtöne und

mit Naphthol R L blauästichige Rot- und Rosatöne erzielt werden.

Dabei ist der Färbevorgang verhältnismäßig einfach. Der Faden wird völlig durchgefärbt, die Chlorechtheit gibt die Möglichkeit, mit Rohweiß zu verweben und die fertige Ware im Stück zu bleichen.

Ist auch die Trocknung umgangen, so erscheint doch eine mögliche Entwässerung des naphtholierten Garnes zwecks Erzielung guter Reibechtheit und eine Nachbehandlung durch Seifen unter mechanischer Bewegung des Gutes notwendig. Selbstverständlich ist auch die Kupplung mit fertigen Diazoverbindungen, insbesondere für heiße Länder, ausführbar. Deshalb kommen die Basen auch z. T. als Diazosalze in den Handel. In der Druckerei sind die Farbstoffe unter dem Namen Rapidechtfarbstoffe eingeführt, welche Diazokomponente und Kupplungskomponente vereinigt enthalten. Die Entwicklung erfolgt durch Verhängen oder Dämpfen und eine Behandlung mit Essigsäure und Glaubersalzbädern.

Mit dem neuen Griesheimerrot ist zweifellos ein bedeutsamer Fortschritt in der Rottöpferei erzielt, und es zeigt sich, wie schon so oft in der Geschichte der Farbstoffchemie, daß nach längerem Stillstand ein, wenn auch nicht völlig neuer Gedanke mit Eifer und Energie durchgeführt, Erfolg bringt.

Die neue, seit 1913 fortschreitend in Erscheinung getretene Änderung in der Rottöpferei beginnt dem Alizarin erheblichen Abbruch zu tun, und es ist anzunehmen, daß die Durchmusterung der organischen Verbindungen hier noch manche Bereicherung bringen wird, besonders, wenn es gelingt, bäuchliche Farbstoffe dieser Art zu finden. Der Anwendung derartiger Verfahren für Wolle steht die Alkalieempfindlichkeit derselben im Wege. Hier könnte nur ein neuer und großer Erfindungsgedanke helfen, welcher unbegrenzte Möglichkeiten in sich böte.

[A. 119.]

## Zur Geschichte des Neosilbersalvarsans.

Von A. BINZ.

(Eingeg. 8.6. 1923.)

### Dritte Mitteilung über Arseno-Metallverbindungen<sup>1)</sup>.

Neosilbersalvarsan ist eine seit kurzem im Handel befindliche Verbindung, welche aus Neosalvarsan und Silbersalvarsan entsteht und die chemotherapeutischen Vorteile des Silbersalvarsans mit der praktisch wichtigen leichten Löslichkeit des Neosalvarsans vereinigt<sup>2)</sup>. Da das Präparat außerdem sehr wirksam und zugleich gut verträglich ist, so bedeutet es gegenüber den schon

bekannten Antilueticis einen Fortschritt. Ich habe darum in einer kurzen Mitteilung<sup>3)</sup> einem ärztlichen Leserkreise vorgeführt, in welcher Weise das neue Präparat erfunden worden ist. An dieser Stelle könnte Eingehenderes und experimentell Abgeschlossenes darüber berichtet werden; da ich aber als ehemaliger Leiter der Chemischen Abteilung des Georg-Speyer-Hauses zu Frankfurt a. M. zur Zurückhaltung genötigt bin, so muß ich mich darauf beschränken, mitzuteilen, welche gemeinsamen von W. Kolle, H. Bauer und mir angestellten Erwägungen bei dem Suchen nach einer zur praktischen Verwendung geeigneten Kombination von Arsenoverbindungen unter anderem obwalteten. Es liegt mir daran, den dabei innegehaltenen Gedankengang festzulegen, weil er zur Geschichte des Neosilbersalvarsans gehört und außerdem einen theoretisch neuen Gesichtspunkt in Betreff der gemischten Arsenoverbindungen eröffnet.

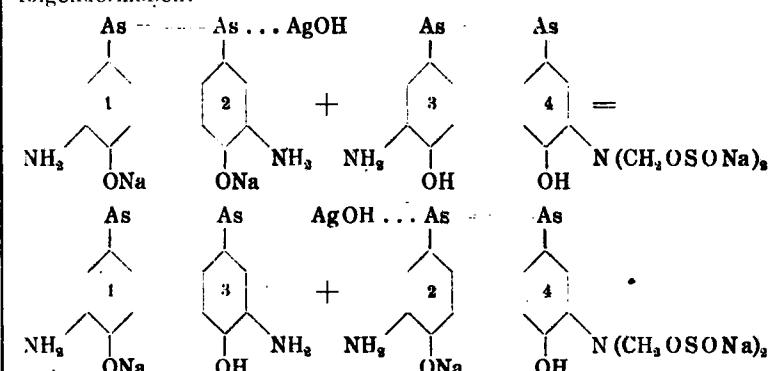
Bei den Arbeiten, die zur Erfindung des Neosilbersalvarsans führten, wurde auch die Theorie dieser gemischten Arsenoverbindungen herangezogen, welche Karrer<sup>4)</sup> nach der Gleichung:

(1)  $R \cdot As : As \cdot R + R' \cdot As : As \cdot R' = 2R \cdot As : As \cdot R'$  durch Vereinigung der Komponenten in wässriger Lösung dargestellt hat. Karrer hat symmetrische Arsenoverbindungen in Lösung zusammengebracht, und er gibt an, daß in allen von ihm darauf untersuchten Fällen ein vollkommener Austausch zwischen den Arseno-resten stattfand, so daß sie sich zu neuen, unsymmetrischen Arsenoverbindungen zusammenschlossen. Dagegen hat sich Karrer nicht darüber geäußert, was geschieht, wenn man statt von symmetrischen von unsymmetrischen Arsenoverbindungen ausgeht. Um zu prüfen, ob auch hierfür Gleichung (1) gilt, mußten Verbindungen vom Typus  $R \cdot As : As \cdot R'$  und  $R \cdot As : As \cdot R''$  gewählt werden. Es waren dann, falls ein Reaktionsverlauf gemäß Gleichung (1) eintrat, zwei Fälle möglich: Entweder es entstehen neue gemischte Verbindungen

(2)  $R \cdot As : As \cdot R' + R \cdot As : As \cdot R'' = R \cdot As : As \cdot R + R' \cdot As : As \cdot R''$  oder aber es tritt keine Änderung ein, weil ein Austausch nach der Gleichung:

(3)  $R \cdot As : As \cdot R' + R \cdot As : As \cdot R'' = R \cdot As : As \cdot R'' + R' \cdot As : As \cdot R$  auf der rechten Seite dieselben Verbindungen gibt wie auf der linken. Mit andern Worten: An Stelle des nach dem bisherigen Verfahren entstehenden einheitlichen Reaktionsproduktes  $R \cdot As : As \cdot R'$  (Gleichung 1) waren verschiedene zu erwarten. Je nachdem, ob sich diese Folgerung experimentell verwirklichen ließ oder nicht, war Gleichung (1) auch für die Reaktionen unsymmetrischer Arsenoverbindungen heranzuziehen oder aber auszuschalten.

Um diese Entscheidung herbeizuführen, war es notwendig, die Komponenten so zu wählen, daß die nach (2) und (3) zu erwartenden Reaktionsprodukte analytisch trennbar waren, und aus diesem Grunde wurde als eine der Komponenten Neosalvarsan<sup>5)</sup> genommen. Wenn man dieses mit Silbersalvarsan vereinigt, so lautet Gleichung (2) folgendermaßen:



und eine Trennung der Reaktionsprodukte müßte durch Einleiten von Kohlendioxyd möglich sein, weil hierbei Dioxyminoarseno-benzol (Ringsysteme 1+3) ausfällt, während von der Vereinigung der Ringsysteme 2+4 zu erwarten ist, daß sie durch die geschwefelte

<sup>1)</sup> A. Binz: „Zur Geschichte des Neosilbersalvarsans“, Klin. Wochenschr. 2, 6 [1923].

<sup>2)</sup> Ber. 49, 1648 [1916]. Herr Karrer macht mich brieflich darauf aufmerksam, daß zwischen dem, was er über gemischte Arsenoverbindungen mitgeteilt hat, und den beim Neosilbersalvarsan beobachteten Erscheinungen kein Widerspruch besteht, da Karrer seine Theorie auf die von ihm untersuchten symmetrischen Arsenoverbindungen beschränkt hat. Da man meine Mitteilung in der Klinischen Wochenschrift anders deuten könnte, was nicht in meiner Absicht liegt, so entspreche ich gerne dem Wunsche des Herrn Karrer, indem ich seine Auffassung wiedergebe.

<sup>3)</sup> Betreffs der hier gebrauchten Formel des Neosalvarsans s. Binz, Ztschr. f. angew. Chem. 33, 265 [1920].

<sup>4)</sup> Die zweite Mitteilung s. Ber. 55, 3826 [1922].

<sup>5)</sup> Kolle und Hetsch, Die experimentelle Bakteriologie und die Infektionskrankheiten. 6. Aufl., II, 944 [1922]. Berlin und Wien.